CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO DE CAMA DE AVIÁRIO PARA USO AGRÍCOLA

LÚCIA HELENA GARÓFALO CHAVES[1]; JOSELY DANTAS FERNANDES[2]; JACQUELINE DA SILVA MENDES[3]; IÊDE DE BRITO CHAVES[4]; HUGO ORLANDO CARVALLO GUERRA[5]

[1]Dra, Prof. Titular, UAEA /CTRN / UFCG, Campina Grande-PB, lhgarofalo@hotmail.com;
[2]Dr. Pesquisador, Pós-doc., UAEA /CTRN / UFCG, Campina Grande-PB, joselysolo@yahoo.com.br;
[3]Doutoranda em Engenharia Agrícola /CTRN / UFCG, Campina Grande-PB, jacqueline.mendes@gmail.com;
[4]Dr. Prof. Visitante, UAEA /CTRN / UFCG, Campina Grande-PB, iedebchaves@hotmail.com
[5]Dr., Prof. Titular, UAEA /CTRN / UFCG, Campina Grande-PB, hugo_carvallo@hotmail.com

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC
Palmas/TO – Brasil
17 a 19 de setembro de 2019

RESUMO: Devido ao seu alto conteúdo lignocelulósico e baixa umidade, a cama de aviário pode ser prontamente convertida em biocarvão por meio de pirólise lenta em escala agrícola. Objetivou-se com este estudo, avaliar as características químicas do biocarvão de cama de aviário, pirolisado a 400 °C, adquirido na empresa SPPT Tecnológica Research Ltda e seu potencial como condicionador de solos. O biocarvão foi caracterizado quimicamente como resíduo orgânico, além de avaliação de espectroscopia através de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise de morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura, análise de área superficial (BET), volume de poros e o ponto de carga zero (PCZ). Este biocarvão apresentou 39,77% de carbono orgânico, relação C/N de 11,53, capacidade de troca catiônica de 38,89 $cmol_c$ dm^{-3} e pH básico 9,45, tamanho médio de poros de aproximadamente 15,5 nm, área superficial de 7,37 m² g^{-1} e vários grupos funcionais de superfície, especialmente grupos contendo oxigênio. O valor do PCZ evidenciou a presença de cargas negativas na superfície do biocarvão. Os resultados demonstraram que o biocarvão de cama de aviário possui atividade química e, assim, pode ser usado como condicionador de solos.
PALAVRAS-CHAVE: Biocarvão, resíduo agrícola, condicionador de solo.

CHARACTERIZATION OF BIOCHAR POULTRY LITTER FOR AGRICULTURAL USE

ABSTRACT: Due to its high lignocellulosic content and low humidity, the poultry litter can be readily converted into biochar by slow pyrolysis on an agricultural scale. The objective of this study was to evaluate the chemical characteristics of avian litter biochar, pyrolyzed at 400 ° C, acquired at SPPT Tecnológica Research Ltda and its potential as a soil conditioner. The biochar was characterized chemically as organic residue, in addition to the evaluation of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy morphology analysis, surface area analysis (BET), pore volume and the point of zero charge (PZC). It was found that biochar presents 39.77% of organic carbon, C / N ratio of 11.53, cation exchange capacity of 38.89 cmolc dm^{-3}, the basic pH 9.45, mean pore size of approximately 15.5 nm, surface area of 7.37 m² g^{-1} and various surface functional groups, especially groups containing oxygen. The value of PZC evidenced the presence of negative charges on the surface of the biochar. The results showed that the poultry litter biochar has chemical activity and thus can be used as soil conditioner
KEYWORDS: Biochar, agricultural residue, soil conditioner.

INTRODUÇÃO

Biocarvão é definido simplesmente como carvão vegetal que é usado para fins agrícolas. É um produto carbonado obtido por pirólise termoquímica lenta de biomassa vegetal ou animal na ausência ou pouco de oxigênio em temperatura geralmente entre 300 °C e 1000 °C.

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

Vários autores citados por Mukherjee & Lal (2013) comentam que todos os biocarvões não têm as mesmas propriedades, uma vez que suas características são controladas por fatores como o tipo de matéria-prima (pedaços de madeira, estrume animal, resíduos de colheita, cama de galinha), condições de pirólise (temperatura final de pirólise, taxa de aquecimento - baixa versus pirólise rápida) e duração da carbonização. Portanto, os efeitos de biocarvão, quando aplicado ao solo, variam devido às suas propriedades, como área superficial, porosidade, densidade aparente, capacidade de retenção de água e/ou elementos químicos (macro, micronutrientes e metais pesados) e resistência à penetração.

Vários trabalhos têm mostrado que biocarvão retém cátions básicos, metais pesados, nitrato, amônio e fosfato (Mendes et al., 2015, Chaves et al., 2016; Lima et al., 2017). Nos últimos anos tem aumentado os resíduos gerados pelo setor aviário devido a proibição destes resíduos na alimentação animal. Por isso algumas empresas têm usado esses resíduos na produção de biocarvão.

Conforme discutido acima, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o biocarvão produzido por cama de aviário, visando a possibilidade deste material atuar como condicionador de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O biocarvão utilizado neste estudo foi produzido a partir de cama de aviário (bagaço de cana-de-açúcar, mais fezes e desperdício de ração), resíduo sólido resultante da criação de frangos, sob lenta pirólise, pela SPPT Tecnológica Research Ltda. A composição química do biocarvão foi analisada de acordo com os métodos utilizados para resíduos orgânicos, Brasil (2014).

A análise da Espectroscopia no Infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR) foi realizada no Perkin Elmer Fourier Transform Infrared (FTIR), série Spectrum 400, com o software Perkin Elmer. A análise foi conduzida no infravermelho médio e as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Para tanto, a amostra foi macerada para facilitar a preparação dos pellets e para melhor interação do feixe de infravermelho com a amostra, obtendo-se assim uma maior faixa de comprimento de onda e resultando em resultados mais confiáveis. Para obter uma impressão dos poros do biocarvão, foi visualizada a morfologia dos caracteres por microscopia eletrônica SEM Hitachi TM-1000.

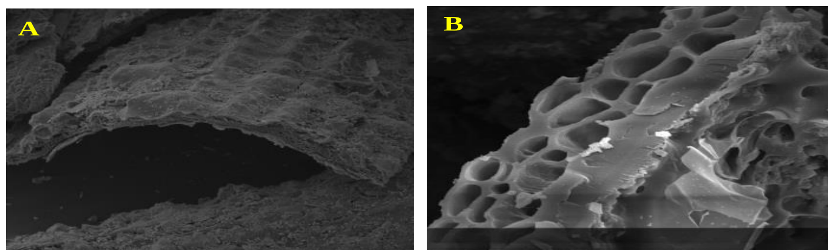
A propriedade textural do biocarvão foi analisada via isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. O aparelho utilizado foi o Micromeritics ASAP 2420 do LAMM no CETENE. A área superficial foi calculada de acordo com o método de Brunauer–Emmett– Teller (BET), enquanto que a distribuição do tamanho dos poros foi obtida via método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH). A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada utilizando a metodologia denominada de “experimento dos 11 pontos”, descrita por Regalbuto & Robles (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os seguintes atributos foram encontrados no biocarvão: pH = 9,45; P_2O_5 = 7,78%; K_2O = 4,90%; Ca = 6,83%; Mg = 1,34%; Na = 0,73%; S = 0,74%; Fe = 0,46%; Mn = 0,09%; Cu = 0,04%; Zn = 0,08%; B = 0,01%; carbono orgânico = 39,77%, C/N = 11,53 e CTC = 38,89 $cmol_c\ dm^{-3}$. O biocarvão de cama de aviário quando aplicado ao solo proporciona aumento do pH, CTC, carbono orgânico, P, K e outros elementos que podem estar em formas mais solúveis e acessíveis do que na matéria-prima não pirolisada (Fernandes et., 2018). O efeito do biocarvão na disponibilidade destes elementos pode explicar alguns impactos na produção de algumas culturas a curto prazo (Sohi et al., 2010).

Analisando o aspecto morfológico e a porosidade do biochar, percebe-se uma relativa uniformidade de poros em alguns pontos na superfície da amostra (Figura 1A-B).

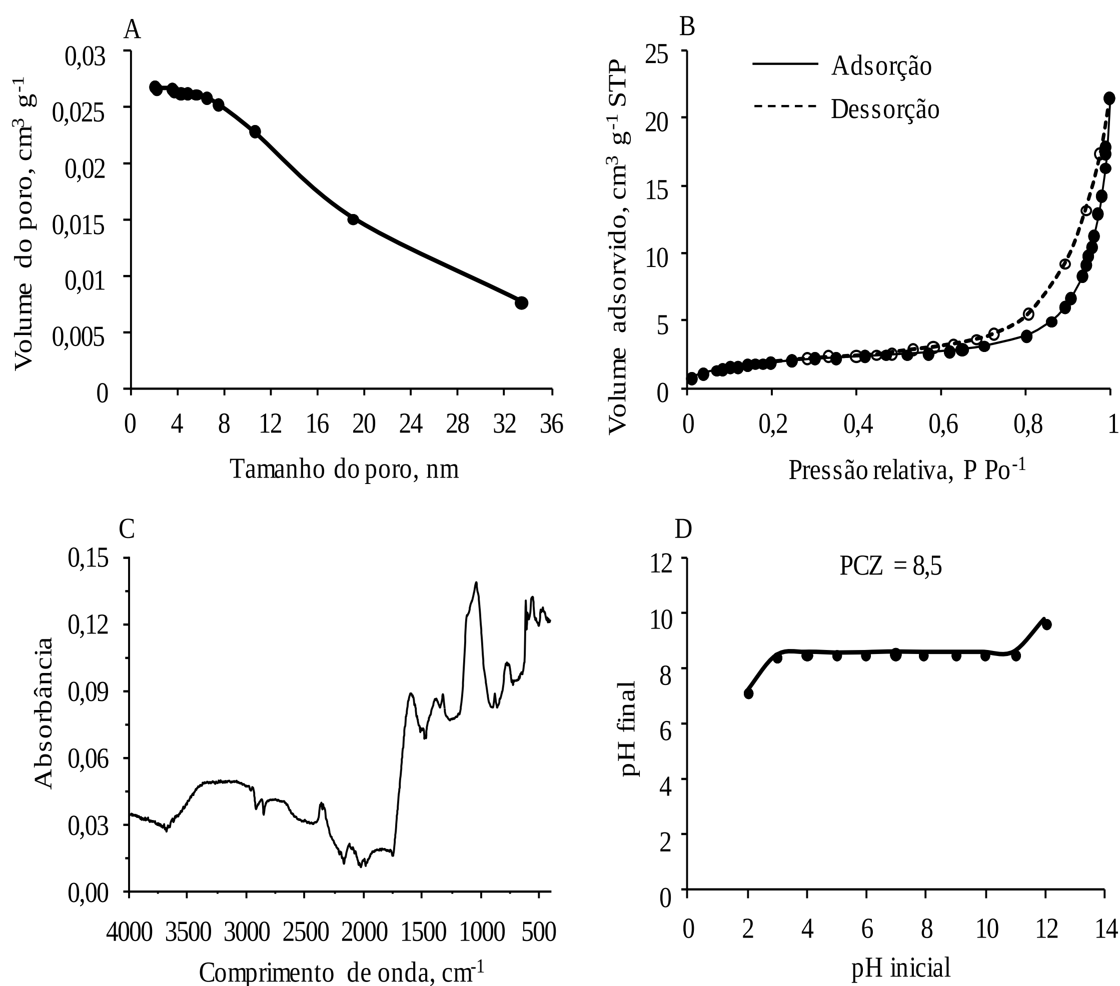
Figura 1. Micrografia do biochar produzido a partir de cama de aviário, imagem ampliada 250x (A) e 2000x (B).



Segundo Sharma et al. (2004), a biomassa utilizada no preparo do biocarvão, após iniciar a decomposição térmica, sofre modificação estrutural com a formação de poros. Os poros inicialmente observados quando pirolisados a baixa temperatura indicam o início da liberação dos gases voláteis aprisionados dentro da biomassa de origem (Zhao et al., 2017). Com o aumento da temperatura, a estrutura porosa é aumentada, mas nem sempre em ordem uniforme e homogênea, indicando ainda, possivelmente, material volátil contido à estrutura. A porosidade é uma característica importante dos biocarvões, pois influenciam no transporte de fluídos, principalmente quando os mesmos são utilizados como materiais adsorventes (Atkinson et al., 2010). Além do mais, a adição de biocarvão tanto em solos arenosos, como argilosos diminui a densidade e aumenta a retenção de água do solo, o que pode ser explicado pela natureza porosa do biocarvão (Ulyett et al., 2014).

A análise por adsorção de N_2 permitiu a determinação da área superficial específica (BET), do volume de poro e do tamanho médio dos poros do biocarvão de cama de aviário. O biocarvão apresentou um tamanho médio de poros de aproximadamente 15,5 nm (Figura 2A), característico de mesoporos (2 a 50 nm) e uma área superficial de 7,37 $m^2\ g^{-1}$. Durante o processo de pirólise da cama de aviário, há formação de macro, meso e microporos devido à perda de massa, em volume, dos materiais hemicelulose, celulose, lignina na forma de compostos voláteis, o que contribui para o aumento da área de superfície específica do biocarvão (Petter & Madari, 2012). O biocarvão, caracterizado neste trabalho, apresentou uma área superficial superior ao observado por Song & Guo (2012), cujo valor variou de 2,68 a 5,79 $m^2\ g^{-1}$ utilizando cama de aviário pirolizado a 300 e 600 °C, respectivamente. Contudo, é inferior a área de superfície do carvão ativado comercial que varia na faixa de 500 a 1000 $m^2\ g^{-1}$ (Qiu & Guo, 2010).

Figura 2. Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 a 77,3 K (A), curva de distribuição de tamanho de poros (B), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (C) e pH PCZ para o biocarvão de cama de aviário (D).



A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o biocarvão de cama de aviário (Figura 2B) assemelha-se à isoterma do tipo IV (Thommes et al., 2015), característica de sólidos contendo mesoporos. A histerese natural ocorrida para essas frações é ocasionada pelo formato interno e condensamento do gás nos mesoporos, em partículas esferoidais de tamanho uniforme, compactas ou aglomeradas (Lowell et al., 2004).

Observando o espectro do biocarvão (Figura 2C) percebeu-se uma banda larga a 3200-3400 cm^{-1}, que é atribuída a -OH a partir de H_2O ou grupos fenólicos (Chen et al., 2008; Melo et al., 2013). A absorção na região entre 2920 e 2885 cm^{-1} (estiramento de CH) foi atribuída a grupos funcionais alifáticos (Cantrell et al., 2012; Melo et al., 2013) e o aumento na intensidade de banda na região de 1600 cm^{-1} evidenciou a presença de cetonas e quinonas conjugadas (C=O e C=C), As bandas intensas a 1270 cm^{-1} são designadas para grupos OH-fenólicos (Chen et al., 2008) e a banda forte a 1030 cm^{-1} é devida ao estiramento de CO e associados a grupos funcionais oxigenados de celulose, hemicelulose e grupos metoxílicos de lignina (Cantrell et al., 2012; Bruun et al., 2011). O aparecimento de bandas fracas entre 885 e 750 cm^{-1} (CH aromático fora do plano) foram atribuídos a um grau crescente de condensação dos compostos orgânicos presentes no biocarvão.

O comportamento desses grupos funcionais varia com o aumento do pH da solução. Em pH baixo, a maior parte dos grupos funcionais presentes nos biocarvões estão protonados e apresentam-se positivamente carregados. Em pH alto, esses grupos estão desprotonados e, portanto, negativamente carregados.

Em processos de adsorção, a determinação do ponto de carga zero (PCZ) é importante uma vez que a variação do pH da solução influencia diretamente nas cargas elétricas superficiais do biocarvão e, consequentemente, nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Oh et al., 2012). Quando o pH da solução corresponde ao valor do pH_{PCZ}, a superfície do biocarvão não apresenta cargas elétricas; como a carga superficial do biocarvão vai depender do pH da solução na qual ele está inserido, em pH inferior ao pH_{PCZ} a carga superficial do biocarvão será positiva ($pH < pH_{PCZ}$) e, ao contrário, em pH acima do pH_{PCZ}, a sua carga superficial será negativa (Abdel-Fattah et al., 2014). Realizando a média aritmética do logaritmo do inverso da concentração hidrogeniônica dos valores que se apresentam constantes no pH final, após o tempo de equilíbrio da solução, obteve-se o valor do pH_{PCZ} igual a 8,5 (Figura 2D).

Como o biocarvão adquirido na empresa SPPT possui um pH de 9,45, o mesmo possui superfície carregada negativamente e, em condições naturais, poderá ser utilizado como adsorvente de cátions. Essa tendência foi observada em outros estudos de adsorção, onde a capacidade de adsorção correlacionou-se proporcionalmente com o pH da solução (Huang et al., 2011; Liao et al., 2015).

CONCLUSÃO

De modo geral, os resultados demonstram que, o biochar de cama de aviário pode ser usado no cultivo de culturas e em aplicações ambientais para melhorar a fertilidade do solo e remediar solos contaminados com metais pesados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de pesquisa ao segundo autor.

REFERÊNCIAS

Abdel-Fattah, T.M.; Mahmoud, M.E.; Ahmed, S.B.; Huff, M.D.; Lee, J.W.; Kumar, S. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 22, n. 25, p. 103-109, 2014.

Atkinson, C.J.; Fitzgerald, J. D.; Hipps, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: Review. Plant Soil, v. 337, p. 1-18, 2010.

Brasil (2014) - Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação Geral de Apoio Laboratorial, Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 220 p.

Bruun, E.W.; Hauggaard-Nielsen, H.; Ibrahim, N.; Egsgaard, H.; Ambus, P.; Jensen, P.A.; Dam-Johansen, K. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 1182-1189, 2011.

Cantrell, K.B.; Hunt, P.G.; Uchimiya, M.; Novak, J.M.; Ro, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. Bioresource Technology, v. 107, p. 419- 28, 2012.

Chaves, L. H. G.; Mendes, J.S.; Chaves, I.B. Effects of poultry litter biochar on electrochemical properties of electronegative soils. International Journal of Current Research, v. 8, p. 40834-40837, 2016.

Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. Transitional Adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. Environmental Science and Technology, v. 42, n. 14, p. 5137-5143, 2008.

Fernandes, J.D.; Chaves, L.H.G.; Mendes, J.S.; Chaves, I.B.; Tito, G.A. Soil Chemical Amendments and the Macronutrients Mobility Evaluation in Oxisol Treated With Biochar. Journal of Agricultural Science, v. 10, p. 238-247, 2018.

Huang, J. H.; Hsu, S. H.; Wang, S. L. Effects of rice straw ash amendment on Cu bioavailability in flooded rice paddy soils. Journal of Hazardous Materials, v. 186, n. 2-3, p. 1801-1807, 2011.

Liao, I. H.; Huang, J. H.; Wang, S. L.; Cheng, M. P.; Liu, J. C. Adsorptions of Cd(II) and Pb(II) in aqueous solution by rice-straw char. Desalination and Water Treatment, v. 57, n. 45, p. 21619-21626, 2015.

Lima, W.B.; Fernandes, J.D.; Chaves, L.H.G.; Tito, G.A.; Chaves, I.B. Adsorption of Zinc in Ultisol and Entisol Amended with Poultry Litter Biochar. World Applied Sciences Journal (Print), v. 35, p. 142-150, 2017.

Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M. A.; Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. Porosity and Density, Springer, 2004.

Melo, L.C.A.; Coscione, A.R.; Abreu, C.A.; Puga, A.P.; Camargo, O.A. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugarcane straw—derived biochar. BioResources, v. 8, n. 4, p. 4992-5004, 2013.

Mendes, J.S.; Chaves, L.H.G.; Chaves, I.B.; Silva, F.A.S.; Fernandes, J.D. Litter biochar and rock dust MB4 on release available phosphorus to soils. Agricultural Sciences, v. 6, p.1367-1374, 2015.

Mukherjee, A.; Lal, R. Biochar impacts on soil physical properties and greenhouse gas emissions. Agronomy, v. 3, n. 2, p. 313-339, 2013.

Oh, T. K.; Choi, B.; Shinogi, Y.; Chikushi, J. Effect of pH conditions on actual and apparent fluoride adsorption by biochar in aqueous phase. Water, Air & Soil Pollution, v. 223, p. 3729-3738, 2012.

Petter, F.A.; Madari, B.E. Biochar: agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental, v.16, n. 7, p. 761-768, 2012.

Qiu, G.; Guo, M. Quality of poultry litter-derived granular activated carbon. Bioresource Technology, v. 101, n. 1, p. 379-386, 2010.

Regalbuto, J. R.; Robles, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois: Chicago, 2004.

Sharma, R.K.; Wooten, J.B.; Baliga, V.L.; Lin, X.; Chan, W.G.; Hajaligol, M.R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. Fuel, v. 83, n. 11-12, p. 1469-1482, 2004.

Sohi, S.P.; Krull, E.; Lopez-Capel, E., Bol, R. Chapter 2 - A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. Advances in Agronomy, v. 105, p. 47-82, 2010.

Song, W.; Guo, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 94, p. 138-145, 2012.

Thommes, M.; Katsumi, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Applied Chemistry, v. 87, n. 9, 2015.

Ulyett, J.; Sakrabani, R.; Kibblewhite, M.; Hann, M. Impact of biochar addition on water retention, nitrification and carbon dioxide evolution from two sandy loam soils. European Journal of Soil Science, v. 65, p. 96-104, 2014.

Zhao, S.X.; Ta, N.; Wang, X.D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. Energies, v. 10, p. 1293-1308, 2017.